



Title	アズレンの原子価異性体の合成と性質
Author(s)	杉村, 高志
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34612
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

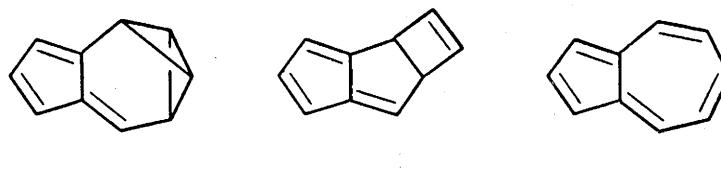
The University of Osaka

氏名・(本籍) 杉 村 高 志
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 第 6550 号
 学位授与の日付 昭和 59 年 6 月 11 日
 学位授与の要件 理学研究科 有機化学専攻
 学位規則第 5 条第 1 項該当
 学位論文題目 アズレンの原子価異性体の合成と性質

論文審査委員 (主査) 教授 村田 一郎
 (副査) 教授 小田 雅司 教授 花房 昭静

論文内容の要旨

本論文ではアズレン(3)の 2 つの原子価異性体、アズルバレン(1)とデュワーアズレン(2)の合成とその物理データ及び熱と光による異性化反応の結果について述べている。



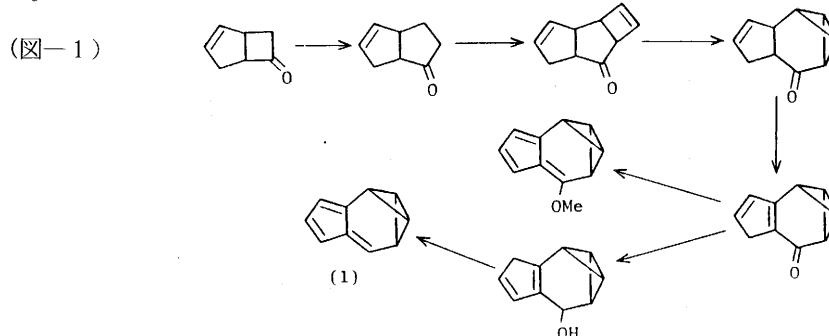
(1)

(2)

(3)

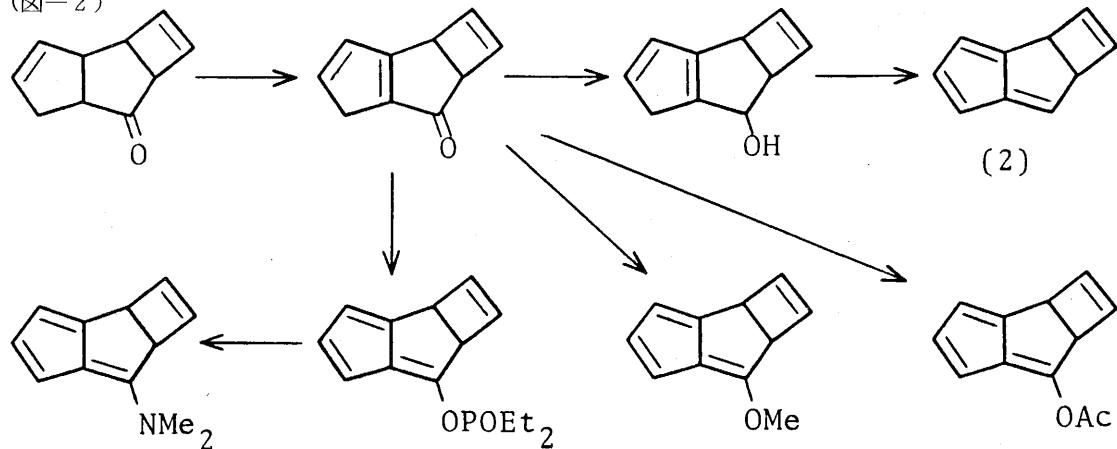
第 1 章ではアズレンの原子価異性体の構造的特長について述べている。

第 2 章ではアズルバレン(1)の合成について述べている。合成経路は図-1 に示す通りで、20段階、総収率 1.3 % である。(1)は酸及び酸素に不安定な橙色油状物でアズレン(3)を含まない純粋な状態で単離できる。



第3章ではデュワーアズレン(2)の合成について述べている。合成経路は図-2の通りである。(2)は酸素に対し極めて鋭敏な橙色の油状物であり、(3)を含まない状態で単離する事ができる。

(図-2)



第4章では(1)(2)のスペクトルデータの解析と、熱異性化反応、光異性化反応の結果に対する考察を行なっている。(1)(2)は溶液中加熱するとアズレン(3)に異性化する。反応の活性化エネルギーは、(1) : $\Delta G^\ddagger = 29.4 \text{ kcal/mol}$ (at 120 °C), Ea = 28.6 kcal/mol ; (2) : $\Delta G^\ddagger = 31.3 \text{ kcal/mol}$ (at 140 °C), Ea = 30~34 kcal/mol である。すなわち(1)は熱異性化に際し、(2)を経由せず直接(3)に異性化する事を証明した。この反応は(1)のフルベン部がビシクロブタンの開環に関与したペリ環状反応と考えられる。

(1)(2)の溶液(ヘキサン)中の光反応ではいずれも(3)を与える。(1)(2)はフルベン部に由来する2つの分離したUV吸収を示すので、それぞれの吸収帯に対して反応量子収率を求めた。(1) : 第1吸収帯 $\phi = 0.01$ ($E_{s1} = 57 \text{ kcal}$)、第2吸収帯 $\phi = 0.45$ ($E_{s2} = 89 \text{ kcal}$) (2) : 第1吸収帯 $\phi = 0.0004$ ($E_{s1} = 58 \text{ kcal}$) 第2吸収帯 $\phi = 0.02$ ($E_{s2} = 95 \text{ kcal}$)。この様に反応に波長依存性が見られ、S₁S₂いずれの励起状態からも異性化の経路がある事が判明した。

論文の審査結果の要旨

芳香族化合物の原子価異性体は、分子中に含まれる高いひずみ結合に由来する種々の特異な物性の面のみならず、これらの異性体が母核芳香族系に異性化する際のポテンシャルエネルギー面の検討の点で、近年物理有機化学において特に注目されている分野である。しかし、これら原子価異性体の合成の困難さから現在知られている化合物はベンゼン、ナフタレン等の交互炭化水素の異性体に限られている。

杉村君はこの問題の重要性に着目し、ベンゼン系とは異なる非交互炭化水素の中で芳香族性の大きなアズレンの原子価異性体を研究対象として取り上げた。これらの化合物の合成には、従来用いられたKatz法が適用できないため、合成の初期段階でビシクロブタン或いはシクロブテン骨格を形成することを考えた。

しかし、この方法では目的物に至るその後の反応段階でこれらの高ひずみ骨格をこわすことなく化学変換を行うことが必要となる。同君は巧みな方法でこの困難な合成上の問題を解決し、二種の原子価異性体であるアズルバレンおよびDewar-アズレンをそれぞれ20および14段階で合成することに成功した。同君は合成に引き続き、これらの全く新規な化合物の基底状態の性質を分光学的手法で詳細に調べると共に、熱および光による母核アズレンえの異性化反応を検討し、アズルバレンは熱によりDewar-アズレンを経由することなくアズレンに変化すること、並びに光異性化では両異性体共に波長依存性をもつことを明かにした。

これらの研究は、高ひずみ化合物の合成の面のみでなく、原子価異性現象や光化学における特異な性質発現を明らかにしたもので、極めて高く評価される。このような貢献の点で理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。